

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-221868

(43)Date of publication of application : 11.08.2000

(51)Int.Cl.

G03H 1/04

(21)Application number : 11-020751

(71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 28.01.1999

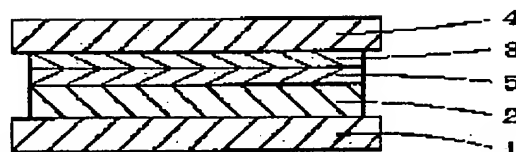
(72)Inventor : SEKINE KEIKO  
WATABE TAKECHIKA

## (54) PRODUCTION OF HOLOGRAM

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To suppress shrinkage of a hologram by laminating a volume hologram forming resin compsn. layer on a first substrate to prepare a hologram forming sensitive material, exposing the sensitive material to light corresponding to the hologram information, laminating a second substrate on the volume hologram forming resin compsn. layer and then heat treating the sensitive material.

**SOLUTION:** The hologram forming sensitive material consists of a substrate 1, a volume hologram forming resin compsn. layer 2 and a transparent substrate 4 laminated in this order on the substrate 1. A protective layer 5 and an optical adhesive layer 3 may be laminated, from the layer 2 side, between the volume hologram forming resin compsn. layer 2 and the transparent substrate 4 so as to protect the layer 2. The hologram forming sensitive material coated with the transparent substrate 4 is exposed and then heat treated. Or, as for the hologram forming sensitive material, a material having no transparent substrate laminated may be used and exposed, and then a transparent substrate 4 is laminated on the volume hologram forming resin compsn. layer 2 after exposed, and then heat treated.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

27.12.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the hologram characterized by performing the process which carries out the laminating of the 2nd substrate, and performing heat-treatment to the sensitization material for hologram formation by which the laminating of the resin constituent layer for volume hologram formation was carried out on the 1st substrate after that on the process which exposes the information on a hologram, and said resin constituent layer for volume hologram formation.

[Claim 2] The manufacture approach of the hologram according to claim 1 characterized by performing the process which carries out the laminating of the 2nd substrate on said resin constituent layer for volume hologram formation after performing the process which exposes the information on a hologram.

[Claim 3] The manufacture approach of the hologram according to claim 1 characterized by performing the process which exposes the information on a hologram after performing the process which carries out the laminating of the 2nd substrate on said resin constituent layer for volume hologram formation.

[Claim 4] It is theta 1 whenever [ incident angle / of the exposure light at the time of exposing the information on a hologram ]. It is theta 2 whenever [ playback optic angle / of the hologram obtained ]. The manufacture approach of the hologram according to claim 1 or 2 characterized by the absolute value of a difference being 5 degrees or less.

[Claim 5] The manufacture approach of the hologram according to claim 1 characterized by having carried out the laminating of the interlayer who consists of further 1 or a layer beyond it between the resin constituent layer for volume hologram formation of said sensitization material for hologram formation, and the 2nd substrate.

[Claim 6] The manufacture approach of the hologram according to claim 5 characterized by an interlayer consisting of an adhesives layer.

[Claim 7] The manufacture approach of a hologram according to claim 5 that an interlayer is characterized by becoming order from the bilayer of an adhesives layer and a protective layer from the resin constituent layer side for volume hologram formation.

[Claim 8] The manufacture approach of the hologram according to claim 7 characterized by a protective layer being a water-soluble-resin layer.

[Claim 9] The manufacture approach of the hologram according to claim 8 characterized by the water soluble resin which constitutes a water-soluble-resin layer being one or more sorts chosen from polyvinyl alcohol, a polyvinyl pyrrolidone, or polyvinyl isobutyl ether.

[Claim 10] The manufacture approach of the hologram according to claim 1 which said 1st and 2nd substrates consist of the congener or the material of a different kind chosen from glass, plastics, or a ceramic, and is characterized by at least one side being light transmission nature.

[Claim 11] The manufacture approach of a hologram according to claim 1 that thickness of said 1st and 2nd substrates is characterized by being 30 micrometers - 2000 micrometers respectively.

[Claim 12] The manufacture approach of the hologram the claim 1 written 1 publication characterized by heat-treating for 0.5 to 5 hours at the temperature within the limits of 100 degrees C - 200 degrees C.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

**[Field of the Invention]** This invention relates to the manufacture approach of the hologram which used the sensitization material for forming the volume hologram which uses a photopolymer constituent as a main component.

**[0002]**

**[Description of the Prior Art]** Although the volume hologram is used for the object for the display of a stereoscopic model, the object for measurement, the optical element, etc. and had industrially the need of reproducing the same volume hologram so much, in such a case, it was performed as follows conventionally. First, it calculates using a computer and a count result is created as a photo mask with an electron-beam-lithography machine so that a hologram may produce a required property. Thus, the first hologram original edition is obtained. Apart from this, the resin constituent for volume hologram formation is applied on a glass substrate, the substrate for volume hologram formation is prepared, and the hologram original edition and the substrate for volume hologram formation are exposed by laser light from a superposition and hologram original edition side so that the mask side of the hologram original edition obtained above may touch on the resin constituent layer on a substrate. The hologram original edition is reproduced after exposure by the resin constituent layer for volume hologram formation applied on the glass substrate by performing each process of UV irradiation (decomposition of = photopolymerization initiator), and heat-treatment (= spreading diffusion of the compound which can be photopolymerized). In this way, the reproduced hologram produces the volume hologram as the reproduction quality original edition further conventionally by being used as it is, preparing the substrate for volume hologram formation same with having described above, contacting a hologram layer side to the substrate for volume hologram formation, and exposing it.

**[0003]** Also when manufacturing the reproduction quality original edition, and also when performing extensive reproduction using it, in case a hologram is manufactured, the sensitization material for hologram formation which carried out the laminating of the photo-setting resin constituent layer for hologram formation is used on a substrate, and hologram information is exposed in a photo-setting resin constituent layer, and it is heat-treating in order to move an unreacted photo-setting resin to a polymerization part after that. However, the conventional substrate for volume hologram formation does not have firm binder resin, and thermal resistance, moisture resistance, its abrasion resistance, etc. are inadequate.

**[0004]** Conventionally, the effect by moisture was prevented by photoing the information on a hologram to what carried out the laminating of the photo-setting resin constituent layer for hologram formation on the substrate, forming a hologram in it, and sticking a glass plate on it with optical adhesives after that on the occasion of manufacture of a hologram, (JP,54-105566,A). However, in this Prior art, dissolution removal of the non-hard spot produced by exposure was carried out with the solvent, it was preventing moisture absorption of the done hologram, and the purpose of the laminating of a glass plate was not for making the processing performed after exposure perform completely.

**[0005]** Apart from the problem of the above-mentioned moisture absorption, the point of telescopic motion of the hologram layer by heating is after exposure of hologram information as a trouble at the time of using the resin constituent layer for volume hologram formation accompanied by heating. Although each resin constituent layer for volume hologram formation on a substrate and a substrate will be extended if heating is performed after exposure of hologram information Although the elongation of an adhesion interface is the same as long as it has pasted up mutually Since it is going to extend the field of the direction which is not the substrate side of the resin constituent layer for volume hologram formation, without receiving constraint,

the elongation by the side of the adhesion interface of the resin constituent layer for volume hologram formation is small, but large elongation is shown, so that it approaches on the surface of the opposite side. When the inclination of the interference fringe in a hologram layer changes, and reproduces the obtained hologram or reproduces further by using the obtained hologram as the original edition by this elongation, the include angle of the light which should be carried out incidence may be different from the include angle decided beforehand, and trouble may be caused. In this semantics, less than 5 degrees of differences of these include angles are wanted to be less than 2 degrees preferably.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] That is, in this invention, two of the points that telescopic motion of the resin constituent layer for volume hologram formation at the time of performing heat-treatment breaks out are the technical problem which should be solved after a point with inadequate thermal resistance at the time of using the resin constituent for volume hologram formation accompanied by heating after exposure of hologram information, moisture resistance, and abrasion resistance, and exposure of hologram information.

[0007]

[Means for Solving the Problem] In this invention, although it exposed to what carried out the laminating of the transparence substrate to the front face of the resin constituent layer for volume hologram formation which is a sensitization material layer for forming the hologram prepared on the substrate or not being covered with a transparence substrate at the time of exposure, the technical problem was solved by carrying out the laminating of the transparence substrate after exposure, and performing the afterbaking processing.

[0008] Invention of claim 1 relates to the manufacture approach of the hologram characterized by performing the process which carries out the laminating of the 2nd substrate, and performing heat-treatment to the sensitization material for hologram formation by which the laminating of the resin constituent layer for volume hologram formation was carried out on the 1st substrate after that on the process which exposes the information on a hologram, and said resin constituent layer for volume hologram formation.

[0009] In claim 1, invention of claim 2 relates to the manufacture approach of the hologram characterized by performing the process which carries out the laminating of the 2nd substrate on said resin constituent layer for volume hologram formation, after performing the process which exposes the information on a hologram.

[0010] In claim 1, invention of claim 3 relates to the manufacture approach of the hologram characterized by performing the process which exposes the information on a hologram, after performing the process which carries out the laminating of the 2nd substrate on said resin constituent layer for volume hologram formation.

[0011] Invention of claim 4 is  $\theta_1$  whenever [ incident angle / of the exposure light at the time of exposing the information on a hologram in claims 1 or 2 ]. It is  $\theta_2$  whenever [ playback optic angle / of the hologram obtained ]. It is related with the manufacture approach of the hologram characterized by the absolute value of a difference being 5 degrees or less.

[0012] It is related with the manufacture approach of a hologram that the interlayer to whom invention of claim 5 consists of further 1 or a layer beyond it in claim 1 between the resin constituent layer for volume hologram formation of said sensitization material for hologram formation and the 2nd substrate is characterized by having carried out the laminating.

[0013] Invention of claim 6 relates to the manufacture approach of the hologram characterized by an interlayer consisting of an adhesives layer in claim 5.

[0014] Invention of claim 7 relates to the manufacture approach of a hologram that an interlayer is characterized by becoming order from the bilayer of an adhesives layer and a protective layer from the resin constituent layer side for volume hologram formation, in claim 5.

[0015] Invention of claim 8 relates to the manufacture approach of the hologram characterized by a protective layer being a water-soluble-resin layer in claim 7.

[0016] Invention of claim 9 relates to the manufacture approach of the hologram characterized by the water soluble resin which constitutes a water-soluble-resin layer being one or more sorts chosen from polyvinyl alcohol, a polyvinyl pyrrolidone, or polyvinyl isobutyl ether in claim 8.

[0017] In claim 1, said 1st and 2nd substrates consist of the congener or the material of a different kind chosen from glass, plastics, or a ceramic, and invention of claim 10 relates to the manufacture approach of the hologram characterized by at least one side being light transmission nature.

[0018] Invention of claim 11 relates to the manufacture approach of a hologram that thickness of said 1st and 2nd substrates is characterized by being 30 micrometers - 2000 micrometers respectively, in claim 1.

[0019] Invention of claim 12 relates to the manufacture approach of the hologram characterized by heat-

treating for 0.5 to 5 hours at the temperature within the limits of 100 degrees C - 200 degrees C in claim 1.  
[Detailed description]

[0020]

[Embodiment of the Invention] Each of drawing 1 and drawing 2 is the sectional views showing the structure of the sensitization material for hologram formation of this invention. As shown in drawing 1, as for the sensitization material for hologram formation of this invention, the laminating of the resin constituent layer 2 for volume hologram formation and the transparence substrate 4 has been carried out in the sequence of this publication on the substrate 1. As the sensitization material for hologram formation of this invention is shown in drawing 2 again, the laminating of the same protective layer 5 as a previous thing which protects a layer 2 from the resin constituent layer 2 side for volume hologram formation between the resin constituent layer 2 for volume hologram formation and the transparence substrate 4, and the optical adhesives layer 3 may be carried out but fundamentally.

[0021] Here, as a substrate 1, a 10 micrometers - 100 micrometers polyethylene terephthalate film, a polyethylene film, a polypropylene film, a polyvinyl chloride film, an acrylic film, a triacetyl cellulose film, a cellulose-acetate-butylate film, etc. are used preferably 30 micrometers - 2000 micrometers in tabular things, such as glass and an acrylic board, and thickness. As a substrate 1, if it is the usual application, transparency is high and the thing with high smooth nature to do for thing use is desirable. In addition, the transparence substrate 4 is almost the same as the material of these substrates 1. However, a thing not transparent as a substrate 1 used for the lowest layer may also be used.

[0022] As a resin constituent layer 2 for volume hologram formation, although well-known volume hologram record ingredients, such as a silver salt ingredient, a dichromated gelatin emulsion, photopolymerization nature resin, and a photocrosslinkable resin, are generally mentioned In this invention, it is desirable to form a layer 2 as a resin constituent for volume hologram formation from a viewpoint of productive efficiency using the photosensitive ingredient of the dry-type volume phase mold hologram record application which consists of a matrix polymer, the compound which can be photopolymerized, a photopolymerization initiator, and sensitizing dye.

[0023] As a matrix polymer which is binder resin Polymethacrylic acid ester or its partial hydrolysate, polyvinyl acetate, or its hydrolyzate, Pori butanoic acid vinyl, polyvinyl alcohol, or its partial acetal ghost, Triacetyl cellulose, cellulose acetate butyrate, polyisoprene, polybutadiene, Polychloroprene, silicone rubber, polystyrene, a polyvinyl butyral, Polychloroprene, a polyvinyl chloride, chlorinated polyethylene, chlorination polypropylene, Polly N-vinylcarbazole or its derivative, Polly N-vinyl pyrrolidone, or its derivative, The copolymer of styrene and a maleic anhydride or its half-ester, an acrylic acid, Acrylic ester, a methacrylic acid, methacrylic ester (methyl methacrylate etc.), Those mixture, such as a polymer or a copolymer which uses at least one of the copolymerizable monomer groups, such as acrylamide, acrylic nitril, ethylene, a propylene, a vinyl chloride, and vinyl acetate, as a polymerization component, is used. Especially, cellulose acetate butyrate, a methyl methacrylate copolymer, polymethylmethacrylate, Pori butanoic acid vinyl, or polyvinyl acetate is desirable, it divides and Pori butanoic acid vinyl or polyvinyl acetate is more desirable.

[0024] Although there is a process of the monomer migration by heating as a stabilization process of the recorded hologram, for that purpose, these matrix polymers have a comparatively low glass transition temperature preferably, and need to be what makes monomer migration easy.

[0025] As a compound which can be photopolymerized, photopolymerization and the monomer in which optical bridge formation is possible which have at least one ethylene nature unsaturated bond, oligomer, prepolymers, and those mixture are mentioned into 1 molecule which is mentioned later, for example, unsaturated carboxylic acid and its salt, the ester of unsaturated carboxylic acid and an aliphatic series polyhydric-alcohol compound, the amide connective of unsaturated carboxylic acid and an aliphatic series multiple-valued amine compound, or other compounds are mentioned.

[0026] As an example of the monomer of unsaturated carboxylic acid, an acrylic acid, a methacrylic acid, an itaconic acid, a crotonic acid, isocrotonic acid, maleic acids and those halogenation unsaturated carboxylic acid, for example, chlorination unsaturated carboxylic acid, bromination unsaturated carboxylic acid, fluorination unsaturated carboxylic acid, etc. are mentioned. As a salt of unsaturated carboxylic acid, there are above-mentioned sodium salt, potassium salt, etc.

[0027] moreover, as an example of the monomer of the ester of an aliphatic series polyhydric-alcohol compound and unsaturated carboxylic acid As acrylic ester, ethylene glycol diacrylate, triethylene glycol diacrylate, 1,3-butanediol diacrylate, tetramethylene glycol diacrylate, Propylene glycol diacrylate, neopentyl glycol diacrylate, Trimethylolpropane triacrylate, the TORIMECHI roll pro pantry

(acryloyloxypropyl) ether, Trimethylol triacrylate, 1, 4-cyclohexane diol diacrylate, Tetraethylene glycol diacrylate, pentaerythritol diacrylate, A pentaerythritol thoria chestnut rate, pentaerythritol tetraacrylate, Dipentaerythritol diacrylate, dipentaerythritol triacrylate, Dipentaerythritol tetraacrylate, dipentaerythritol hexaacrylate, A sorbitol thoria chestnut rate, sorbitol tetraacrylate, Sorbitol pentaacrylate, sorbitol hexaacrylate, Tori (acryloyloxyethyl) isocyanurate, polyester acrylate oligomer, 2-phenoxy ethyl acrylate, 2-phenoxy ethyl methacrylate, 2-[2-(ethoxy) ethoxy] ethyl acrylate, phenol ethoxy rate monoacrylate, 2-(p-chloro phenoxy) ethyl acrylate, p-chlorophenyl acrylate, Phenyl acrylate, 2-phenylethyl acrylate, the ether of bisphenol A (2-acrylic oxy-ethyl), There are ethoxylated bisphenol A diacrylate, 2-(1-naphthyloxy) ethyl acrylate, o-biphenyl acrylate, etc.

[0028] As methacrylic ester, among the examples of the monomer of the ester of an aliphatic series polyhydric-alcohol compound and unsaturated carboxylic acid Tetramethylene glycol dimethacrylate, triethylene glycol dimethacrylate, Neopentyl glycol dimethacrylate, trimethylolpropanetrimethacrylate, Trimethylolthane trimethacrylate, ethylene glycol dimethacrylate, 1,3-butanediol dimethacrylate, hexanedioldimethacrylate, Pentaerythritol dimethacrylate, pentaerythritol trimethacrylate, Dipentaerythritol dimethacrylate, dipentaerythritol hexamethacrylate, Sorbitol trimethacrylate, sorbitol tetra-methacrylate, Screw-[p-(3-metacryloxy-2-hydroxy propoxy) phenyl] dimethylmethane, Screw - [p - (there are an acrylic oxyethoxy phenyl) dimethylmethane, 2, and 2-bis(4-methacryloyloxy phenyl) propane, methacrylic-acid-2-naphthyl, etc.)

[0029] As itaconic-acid ester, there are ethylene glycol di-itaconate, propylene glycol di-itaconate, 1,3-butanediol di-itaconate, 1,4-butanediol di-itaconate, tetramethylene glycol di-itaconate, pen TAETASURI toll di-itaconate, sorbitol tetra-itaconate, etc. among the examples of the monomer of the ester of an aliphatic series polyhydric-alcohol compound and unsaturated carboxylic acid.

[0030] As crotonic-acid ester, there are ethylene GURIKORUJI crotonate, tetramethylene glycol JIKUROTNETO, pentaerythritol JIKUROTNETO, sorbitol tetra-crotonate, etc. among the examples of the monomer of the ester of an aliphatic series polyhydric-alcohol compound and unsaturated carboxylic acid.

[0031] As isocrotonic acid ester, there are ethylene glycol JIISO crotonate, pentaerythritol JIISO crotonate, sorbitol tetrapod iso crotonate, etc. among the examples of the monomer of the ester of an aliphatic series polyhydric-alcohol compound and unsaturated carboxylic acid.

[0032] As a maleate, there are ethylene glycol dimaleate, triethylene glycol dimaleate, pentaerythritol dimaleate, sorbitol tetra-maleate, etc. among the examples of the monomer of the ester of an aliphatic series polyhydric-alcohol compound and unsaturated carboxylic acid.

[0033] As halogenation unsaturated carboxylic acid, 2, 2, 3, and 3-tetrafluoropropylacrylate, 1H, 1H, 2H, 2H-heptadeca fluoro decyl acrylate, 2, 2, 3, and 3-tetrafluoro propyl methacrylate, 1H, 1H and 2H, and 2H-heptadeca fluoro DESHIRU methacrylate, Methacrylic acid - 2, 4, 6-TORIBUROMO phenyl, dibromo neopentyl dimethacrylate, (trade name; NK ester DBN) by Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd., dibromopropyl acrylate (NK ester A-DBP) [ Trade name; ] The Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd. make, dibromopropyl methacrylate (it NK-ester-DBP(s)) [ Trade name; ] The Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd. make, methacrylic-acid chloride, methacrylic acid - 2, 4, 6-TORIKURORO phenyl, p-chloro styrene, methyl-2-chloro acrylate, ethyl-2-chloro acrylate, n-butyl-2-chloro acrylate, TORIBUROMO fail acrylate, tetrabromo phenol acrylate, etc. are mentioned.

[0034] Moreover, as an example of the monomer of the amide of unsaturated carboxylic acid and an aliphatic series multiple-valued amine compound, methylenebis acrylamide, methylenebis methacrylic AMITO, 1, 6-hexa methylenebis acrylamide, 1, 6-hexa methylenebis methacrylamide, diethylenetriamine tris acrylamide, xylylene screw acrylamide, xylylene screw methacrylamide, N-phenyl methacrylamide, diacetone acrylamide, etc. are mentioned.

[0035] The vinyl urethane compound containing two or more polymerization nature vinyl groups etc. is mentioned into the monad to which the vinyl monomer which has the poly isocyanate compound which has two or more isocyanate radicals in the monad indicated by JP,48-41708,B as other examples, and the hydroxyl group shown by general formula  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{COOCH}_2\text{OH}$  ( $\text{R}'$ ) (the inside R of a formula and  $\text{R}'$  express hydrogen or a methyl group.) was made to add.

[0036] Moreover, polyfunctional acrylate \*\* methacrylate, such as polyester acrylate and an epoxy group which are indicated by the urethane acrylate indicated by JP,51-37193,A, JP,48-64183,A, JP,49-43191,B, and JP,52-30490,B, respectively, and an acrylic acid (meta), can be mentioned.

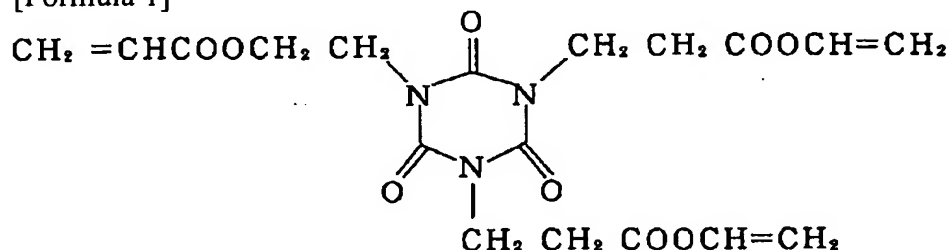
[0037] furthermore, a Japanese adhesion association magazine -- what is introduced can be used for Vol.20 and No.7,300-308 page as a photoresist monomer and oligomer.



[0038] In addition, it is trade name; RIPOKISHI VR-60 (the Showa High Polymer Co., Ltd. make, trade name (RIPOKISHI VR-90 (Showa High Polymer Co., Ltd. make) etc. is mentioned.)) which monochrome (AKURIRO yloxy ethyl) acid phosphate (trade name; light ester PA, product made from Kyoeisha Fats-and-oils Chemical industry) and monochrome (2-meta-KURIRO yloxy ethyl) acid phosphate (trade name; light ester PM, product made from Kyoeisha Fats-and-oils Chemical industry) are mentioned, and is an epoxy acrylate system as a monomer including Lynn.

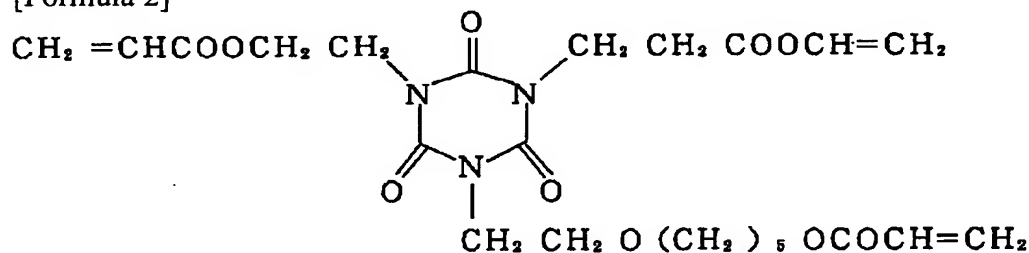
[0039] Moreover, trade name;NK ester M-230G (Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd. make) and trade name;NK ester 23G (Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd. make) are mentioned.

[0040] Furthermore, the thoria chestnut rates [0041] which have the following structure [Formula 1]



[0042] (trade name; ARONIKKUSU M-315) made from Toagosei Chemical industry, and the thoria chestnut rates [0043] that have the following structure

[Formula 2]



[0044] (trade name; ARONIKKUSU M-325) made from Toagosei Chemical industry and 2, and 2'-screw (4-acryloxy diethoxy phenyl propane (trade name; NK ester A-BPE -4), tetramethylolmethane tetraacrylate (the Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd. make, trade name;NK ester A-TMMT), etc. are mentioned.)

[0045] Or the specification of N-vinylcarbazole, the N-phenyl maleimide, etc. can be carried out again.

[0046] Among the above monomers, 2-phenoxy ethyl acrylate, 2-[2-(ethoxy) ethoxy] ethyl acrylate, p-chlorophenyl acrylate, N-vinylcarbazole, or N-phenyl maleimide is desirable, and is 2-phenoxy ethyl acrylate or N-vinylcarbazole more preferably.

[0047] As for a photopolymerization initiator, it is desirable that decomposition processing is carried out after hologram record from a viewpoint of stabilization of the recorded hologram. For example, by carrying out UV irradiation, if it is in an organic peroxide system, since it is decomposed easily, it is desirable. As a concrete photopolymerization initiator, imidazole dimers, such as 1, 3-JI (t-butyl dioxy carbonyl) benzophenone, 3, 3', 4, a 4'-tetrakis (t-butyl dioxy carbonyl) benzophenone, N-phenylglycine, 2 and 4, 6-tris (TORIKURORO methyl) s-triazine, 3-phenyl-5-iso oxazolone, 2-mercaptobenzimidazole, and a hexa aryl screw imidazole, are illustrated. Especially, a hexa aryl screw imidazole is desirable.

[0048] As sensitizing dye, the thio pyrylium salt system coloring matter which has absorption light in 350-600nm, merocyanine system coloring matter, quinoline system coloring matter, styryl quinoline system coloring matter, keto coumarin system coloring matter, thoxanthene system coloring matter, a xanthene dye, oxo-Norian system coloring matter, cyanine dye, a rhodamine color, thio pyrylium salt system coloring matter, pyrylium ion system coloring matter, diphenyliodonium ion system coloring matter, etc. are illustrated. DBC, DEAW, and Dimethoxy-JDI are these criteria. In addition, the sensitizing dye which has absorption light, for example, cyanine system coloring matter, and SUKUWARIRIUMU system coloring matter may be used for a wavelength field (350nm or less or 600nm or more).

[0049] The compounding ratio of the resin constituent for volume hologram formation which consists of the above-mentioned matrix polymer, the compound which can be photopolymerized, a photopolymerization initiator, and sensitizing dye is as follows. the compound which can be photopolymerized -- the binder resin 100 weight section -- receiving -- the 10 weight sections - 1000 weight section -- the 10 weight sections -

100 weight section comes out comparatively preferably, and it is used. a photopolymerization initiator -- the binder resin 100 weight section -- receiving -- 1 weight section - 10 weight section -- 5 weight sections - 10 weight section comes out comparatively preferably, and it is used. sensitizing dye -- the binder resin 100 weight section -- receiving -- 0.01 weight section - 1 weight section -- the 0.01 weight section - 0.5 weight section comes out comparatively preferably, and it is used.

[0050] In addition, as a component of the resin constituent for volume hologram formation, plasticizers, such as chain transfer agents, such as 2-mercapto benzoxazole, triethylene glycol ester, adipic-acid diethyl, or tributyl phosphate, a glycerol, a diethylene glycol, triethylene glycol and various kinds of non-ion system surfactants, a cation system surfactant, and an anion system surfactant are mentioned.

[0051] An acetone, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, a cyclohexanone, benzene, toluene, a xylene, chlorobenzene, a tetrahydrofuran, methyl cellosolve, ethylcellosolve, methyl-cellosolve acetate, ethylcellosolve acetate, ethyl acetate, 1,4-dioxane, 1,2-dichloroethane, dichloromethane, chloroform, a methanol, ethanol, isopropanol, etc. use those partially aromatic solvents, and let the resin constituent for volume hologram formation be coating liquid of 15% - about 25% of solid content.

[0052] These coating liquid is used, it applies to the front face of a substrate 1 with gravure roll coats, such as a bar coat, a spin coat, or dipping, a roll coat, a die coat, or a comma coat, and it is solidified using the means of the desiccation doubled with coating liquid, or hardening. In addition, such coating liquid is applied on polyester film, and what was covered with the protection film is marketed as Du Pont homme NIDEKKUSU 352 and 706, and can use it. In addition, 0.1 micrometers - 50 micrometers of thickness of the resin constituent layer 2 for volume hologram formation are 5 micrometers - 20 micrometers preferably.

[0053] Furthermore, the laminating of the interlayer can be carried out between the resin constituent layer 2 for volume hologram formation, and the transparence substrate 4. As an interlayer, while raising the adhesion of the resin constituent layer 2 for volume hologram formation, and the transparence substrate 4, the layer which raises the emollience of telescopic motion of the resin constituent layer 3 for volume hologram formation at the time of performing heat-treatment is meant after exposure of hologram information here in the damp-proof improvement in the resin constituent layer 2 for volume hologram formation, and the resin constituent layer 2 for volume hologram formation.

[0054] In order that they may paste up the resin constituent layer 2 for volume hologram formation, and the transparence substrate 4, concrete interlayers are the adhesives 3 made to intervene among both, preferably, are called optical adhesives and constitute. The optical adhesives 3 are developed as adhesives for optical instruments from the first, and to the refractive index for adhesion, very much, with near and a non-solvent mold, a refractive index is the thing of ultraviolet-rays hardenability, and can obtain them as Norland NOA series. like the laminating of the resin constituent layer for volume hologram formation, application of the optical adhesives 3 apply to both target both [ one side or ] with gravure roll coats, such as a bar coat, a spin coat, or dipping, a roll coat, a die coat, or a comma coat, and after make it solidify using the means of the desiccation doubled with coating liquid, or hardening if needed, it pile up and pressurize both. Depending on adhesives, it is accompanied by heating at the time of pressurization.

[0055] A protective layer 5 may be made to intervene at the sensitization material for hologram formation between the resin constituent layer 2 for volume hologram formation, and the optical adhesives 4. The roles of a protective layer 5 are moisture absorption prevention and prevention of the solvent component of the upper optical adhesives 3 permeating the resin constituent layer 2 for volume hologram formation. In carrying out the laminating of the layer of synthetic resin with a water resisting property from a viewpoint of moisture absorption prevention, it is desirable to use polar low synthetic resin comparatively, and synthetic resin, such as a vinyl chloride / vinyl acetate copolymer resin, is suitable. Moreover, it is desirable to constitute from a viewpoint which prevents that the solvent component in the optical adhesives 3 permeates a layer 2 especially using water soluble resin, resin, such as polyvinyl alcohol, a polyvinyl pyrrolidone, or polyvinyl isobutyl ether, can be used, and polyvinyl alcohol is desirable especially. The laminating of a protective layer 5 is performed like the laminating of the resin constituent layer 2 for volume hologram formation.

[0056] Next, the manufacture approach of the hologram of this invention is explained. the manufacture approach of the hologram of this invention -- dividing roughly -- (1) -- it exposing using the sensitization material for hologram formation covered with the above transparence substrates, and with the approach of heat-treating after exposure (2) As sensitization material for hologram formation, it exposes using what is not carrying out the laminating of the transparence substrate, the laminating of the transparence substrate is carried out on the resin constituent layer for volume hologram formation after exposure, and there is a method of performing heat-treatment after that.



[0057] It exposes using the sensitization material for hologram formation covered with the transparence substrate of (1), and about the approach of heat-treating after exposure, if it explains, as the hologram original edition, the following (1) or and (2) will be prepared first. (1) -- or it calculated using the computer, and would not draw with an electron-beam-lithography machine and would not obtain a count result so that a required property might be produced, they are the volume hologram produced by (2) interference exposure, or a relief mold hologram. [ namely, ]

[0058] the sensitization material for hologram formation of the configuration of a substrate / the resin constituent layer / optical adhesives / transparence substrate for volume hologram formation as sensitization material for hologram formation, or a substrate / volume hologram formation -- the sensitization material of the configuration of a \*\* a resin constituent layer / protective layer / optical adhesives / transparence substrate for hologram formation prepares (a notation "/" shows that the laminating of the things of the both sides which sandwich this notation is carried out.) It is the same as below. .

[0059] As a mask side turns to the sensitization material for hologram formation, it opposes a hologram mask to the transparence substrate side of the sensitization material for hologram formation, and it exposes from a hologram mask side by carrying out incidence of the laser light, such as an argon laser (wavelength of 488nm), for example. By this exposure, the light which progressed without diffracting with the light diffracted by the diffraction grating of a mask interferes, and hologram information is given to the resin constituent layer for volume hologram formation. the location in which the light which carries out incidence of the spacing of the mask side in the case of exposure and the resin constituent layer for volume hologram formation, and is diffracted, and the light which was not diffracted interfere -- near -- carrying out (it being made to usually stick) -- it is made far, and it fixes and the width of face of the area which an interference fringe produces is adjusted.

[0060] the light source of after exposure, an ultrahigh pressure mercury lamp, a high-pressure mercury-vapor lamp, a carbon arc, a xenon arc, a metal halide lamp, etc. to 0.1 - 10,000 mJ/cm<sup>2</sup> -- desirable -- 10 - 1,000 mJ/cm<sup>2</sup> 0.5 to 5 hour should pass as an example the process to which spreading diffusion of the compound which can be photopolymerized is carried out one by one with heating for 120 minutes at 150 degrees C in the process which decomposes a photopolymerization initiator by UV irradiation, and heat-treatment, for example, the temperature of 100 degrees C - 200 degrees C, -- it considers as a stable volume hologram. The UV irradiation after exposure and heat-treatment, especially the latter heat-treatment are development processes. In this invention, it is important to turn the laminating of the transparence substrate to the pan of the resin constituent layer for volume hologram formation on a substrate up in the case of this heat-treatment. In addition, about the process of the UV irradiation after exposure, as long as there is essentially no problem by heat, even if it carries out in the condition that the laminating of the transparence substrate is carried out, you may carry out in the condition that a laminating is not carried out.

[0061] When the hologram layer obtained above uses that by which the laminating was carried out between two transparence substrates 1 and 4 instead of a hologram mask, extensive reproduction of the volume hologram can be carried out by the same approach as the above.

[0062] By the manufacture approach of the hologram of (2), as sensitization material for hologram formation, it exposes using what is not carrying out the laminating of the transparence substrate, the laminating of the transparence substrate is carried out on the resin constituent layer for volume hologram formation after exposure, and heat-treatment is performed after that. As sensitization material for hologram formation, what carried out the laminating of the resin constituent layer 2 for volume hologram formation is prepared on a substrate 1. In addition, what carried out the laminating of the protective layer 5 further may be used. About the exposure which uses a hologram mask, it is the same as the above-mentioned thing, and exposes from the resin constituent layer side for volume hologram formation of the charge of hologram formation material. The laminating of the transparence substrate 4 is carried out through the optical adhesives 3 after exposure on the resin constituent layer 2 for volume hologram formation of the charge of hologram formation material, or a protective layer 5. The material, the transparence substrate 4, and the laminating approach of the optical adhesives 3 are the same as that of the case where a transparence substrate is beforehand stuck before exposure.

[0063] The duplicate of a hologram is theta 1 whenever [ incident angle / of the hologram information light of the hologram original edition ]. It is theta 2 whenever [ playback optic angle / of the reproduced hologram / receiving ]. It is required for 5 degrees or less of differences to be 2 degrees or less preferably in an absolute value. If it becomes 5 degrees or more, the repeatability of a duplicate will be inferior and use will not be borne. The repeatability of a duplicate is attained by performing heat-treatment after exposure of hologram information.

[0064]

[Example] (Example 1) The following were prepared as a constituent for sensitization material formation. Constituent for sensitization material formation;

Butanoic acid vinyl 30 weight sections vinyl acetate 30 weight sections N-vinylcarbazole 37 weight sections hexa aryl screw imidazole Sensitizing dye was added to the constituent for sensitization material formation of the 3 weight sections above-mentioned presentation, the sensitization material layer with a thickness of 3.8 micrometers was formed on the glass substrate with a thickness of 1100 micrometers (the Corning, Inc. make, Corning 1737), and it considered as hologram sensitization material.

[0065] The volume hologram original edition prepared independently is placed on the hologram sensitization material obtained above. Incidence of the light for exposure is carried out at the include angle of 50 degrees using Ar laser light source with a wavelength of 488nm. By performing hologram exposure and carrying out the exposure (light exposure; 3000 mJ/cm<sup>2</sup>) of the ultraviolet radiation with a wavelength of 365nm for 2 minutes after exposure using an ultrahigh pressure mercury lamp (on-the-strength 300w), the monomer which was unreacted and remained after exposure was stiffened, and the duplicate hologram was obtained.

[0066] On the obtained duplicate hologram, the sheet metal of clear glass (shot company make, AF, 45) with a thickness of 100 micrometers was directly stuck using the adhesiveness of a sensitization material layer. The duplicate hologram which stuck clear glass sheet metal was placed into oven with a temperature of 120 degrees C for 2 hours, and was heat-treated. When light was given and seen to the duplicate hologram after heat-treatment, whenever [ incident angle / of the light for playback ] was the same 50 degrees as the include angle of a previous light for exposure.

[0067] After obtaining a duplicate hologram similarly to the middle in an example 1, (Example 2) On the sensitization material layer of the obtained duplicate hologram, a spinner is used for the optical adhesives (made in Norland, NOA61) which are ultraviolet-rays hardenability adhesives. It applied so that thickness might be set to 5 micrometers, and the sheet metal of clear glass (shot company make, AF, 45) with a thickness of 100 micrometers was irradiated in the spreading side, the ultraviolet rays of ultraviolet rays (wavelength of 365nm and 9 J/cm<sup>2</sup>) were irradiated directly at lamination and the stuck thing, and adhesives were stiffened.

[0068] When hardening of adhesives was completed, it heat-treated by placing the duplicate hologram covered with the sheet metal of clear glass into oven with a temperature of 120 degrees C for 2 hours. When light was given and seen to the duplicate hologram after heat-treatment, the difference with the include angle of a previous light for exposure was 1.5 degrees in the absolute value whenever [ incident angle / of the light for playback ].

[0069] (Example 3) After obtaining a duplicate hologram, on the sensitization material layer of a duplicate hologram, 10% water solution of polyvinyl alcohol resin was applied with the spinner coating method of engine-speed 1500r.p.m., the protective layer whose thickness after stoving is 7 micrometers was formed, and it carried out like the example 2 except having made application of the optical adhesives for the lamination of the sheet metal of clear glass into the protective layer top. When light was given and seen to the duplicate hologram after heat-treatment, the absolute value of the difference obtained the result with 0.5 degrees to the include angle of a previous light for exposure whenever [ incident angle / of the light for playback ].

[0070] (Example 4) When carried out like the example 3 except having replaced clear glass with the polyethylene terephthalate film (the Toray Industries, Inc. make, T-PET) with a thickness of 125 micrometers, the result was the same as the example 3.

[0071] (Example 5) When carried out like the example 3 except having replaced clear glass with the silicon wafer with a thickness of 1mm, the result was the same as the example 3. \*\*.

[0072] (Example of a comparison) After having used the same ingredient as having used in the example 1, and performing each process itself like the example 1, however obtaining a duplicate hologram and heat-treating previously, the sheet metal of clear glass was stuck on the front face. Whenever [ incident angle / of the light for playback of the obtained hologram product ] increased 10 degrees from the include angle of the incident light in the case of exposure.

[0073]

[Effect of the Invention] Since hologram exposure is performed before heating when durable, since the hologram obtained has the substrate also on the front face according to invention of claim 1, and a transparence substrate is stuck on a front face, it is controlled that a hologram expands and contracts in the case of heat-treatment.

[0074] Since hologram exposure is performed [ according to invention of claim 2 ] in the condition that there is no surface substrate in addition to the effect of the invention of claim 1, reflection of the exposure light by existence of a surface substrate etc. can be prevented.

[0075] According to invention of claim 3, in addition to the effect of the invention of claim 1, the effect of a part with the thickness of a transparence substrate, the dust at the time of exposure, etc. is avoidable.

[0076] According to invention of claim 4, in addition to the effect of the invention of claim 1, the repeatability of the reproduced hologram is excellent within limits which the difference of whenever [ incident angle / of exposure light ], and the include angle of the playback light of the obtained hologram specified.

[0077] According to invention of claim 5, since the resin constituent layer for volume hologram formation is having between surface substrates intercepted in addition to the effect of the invention of claim 1, an interlayer can share the property which can lessen effect originating in a surface substrate, and cannot be given only with a transparence substrate.

[0078] According to invention of claim 6, in addition to the effect of the invention of claim 5, the adhesive property between the resin constituent layer for volume hologram formation and a surface substrate can be raised.

[0079] Since the role from which the lower layer resin constituent layer for volume hologram formation is protected can be shared [ according to invention of claim 7 ] in addition to the effect of the invention of claim 5, lower layer endurance improves.

[0080] Since according to invention of claim 8 in addition to the effect of the invention of claim 7 a water solution is applied in case a protective layer is formed, the effect which an organic solvent etc. permeates a lower layer and is caused is avoidable.

[0081] According to invention of claim 9, in addition to the effect of the invention of claim 7, since the refractive index is very as near as the refractive index of the resin constituent for volume hologram formation, in case it uses the time of exposure, and the obtained duplicate hologram as the hologram original edition further, it can lessen trouble, such as reflection, very much.

[0082] According to invention of claim 10, in addition to the effect of the invention of claim 1, the \*\*\*\*\* of the duplicate hologram which did not produce trouble and was obtained by spreading of the resin constituent at the time of processing, warming, etc. is excellent.

[0083] According to invention of claim 11, in addition to the effect of the invention of claim 1, there is reinforcement of a substrate, and while the visibility of the hologram obtained is excellent, the handling the time of manufacture and after manufacture is easy.

[0084] According to invention of claim 12, the unreacted monomer in the resin layer for volume hologram formation can be diffused enough, avoiding the effect of telescopic motion of the hologram at the time of heat-treatment in addition to the effect of the invention of claim 1.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

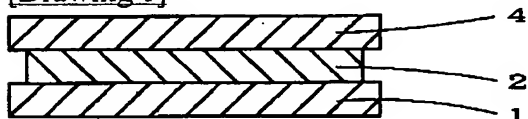
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

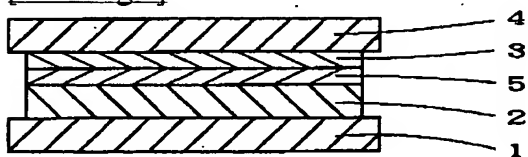
DRAWINGS

---

[Drawing 1]



[Drawing 2]



---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2000-221868  
(P2000-221868A)

(43)公開日 平成12年8月11日(2000.8.11)

(51)IntCl.  
G 0 3 H 1/04

識別記号

F I  
G 0 3 H 1/04

キーワード(参考)  
2 K 0 0 8

審査請求 未請求 請求項の数12 OL (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平11-20751

(22)出願日 平成11年1月28日(1999.1.28)

(71)出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72)発明者 関根 啓子

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72)発明者 渡部 壮周

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74)代理人 100111659

弁理士 金山 聡

Fターム(参考) 2K008 AA06 AA15 BB05 BB08 CC01

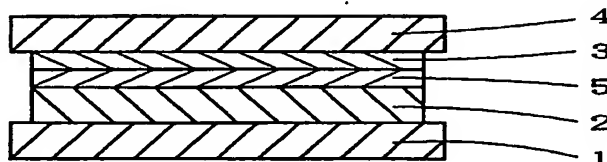
DD02 DD13 EE01 FF17 GG01

(54)【発明の名称】 ホログラムの製造方法

(57)【要約】

【課題】ホログラム露光後に加熱を要する、体積ホログラム形成用樹脂組成物を使用する際の耐熱性、耐湿性、および耐摩性が不十分な点と、ホログラム情報の露光後、加熱処理を施す際の体積ホログラム形成用樹脂組成物層の伸縮が起きる点とを解消したホログラムの製造方法を提供する。

【解決手段】基板1上の体積ホログラム形成用樹脂組成物層2の表面に、好ましくは保護層5、光学接着剤3を介して透明基板4を露光前に積層しておくか、または露光後に積層し、積層後、加熱処理する事により課題を解決した。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 第1の基板上に体積ホログラム形成用樹脂組成物層が積層されたホログラム形成用感光材に、ホログラムの情報を露光する工程および前記体積ホログラム形成用樹脂組成物層上に第2の基板を積層する工程とを行ない、その後、加熱処理を行なうことを特徴とするホログラムの製造方法。

【請求項2】 ホログラムの情報を露光する工程を行なった後、前記体積ホログラム形成用樹脂組成物層上に第2の基板を積層する工程とを行なうことを特徴とする請求項1記載のホログラムの製造方法。

【請求項3】 前記体積ホログラム形成用樹脂組成物層上に第2の基板を積層する工程を行なった後、ホログラムの情報を露光する工程を行なうことを特徴とする請求項1記載のホログラムの製造方法。

【請求項4】 ホログラムの情報を露光する際の露光光の入射角度 $\theta_1$ と、得られるホログラムの再生光角度 $\theta_2$ との差の絶対値が $5^\circ$ 以下であることを特徴とする請求項1または2記載のホログラムの製造方法。

【請求項5】 前記ホログラム形成用感光材の体積ホログラム形成用樹脂組成物層と第2の基板との間に、更に一またはそれ以上の層からなる中間層が積層してあることを特徴とする請求項1記載のホログラムの製造方法。

【請求項6】 中間層が接着剤層からなることを特徴とする請求項5記載のホログラムの製造方法。

【請求項7】 中間層が体積ホログラム形成用樹脂組成物層側から、順に、接着剤層および保護層の二層からなることを特徴とする請求項5記載のホログラムの製造方法。

【請求項8】 保護層が水溶性樹脂層であることを特徴とする請求項7記載のホログラムの製造方法。

【請求項9】 水溶性樹脂層を構成する水溶性樹脂が、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、またはポリビニルイソブチルエーテルから選択された1種以上であることを特徴とする請求項8記載のホログラムの製造方法。

【請求項10】 前記第1および第2の基板が、ガラス、プラスチック、またはセラミックから選ばれた同種または異種の素材からなり、少なくとも一方が光透過性であることを特徴とする請求項1記載のホログラムの製造方法。

【請求項11】 前記第1および第2の基板の厚みが、おのおの、 $30\mu\text{m}$ ～ $2000\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1記載のホログラムの製造方法。

【請求項12】 加熱処理を、 $100^\circ\text{C}$ ～ $200^\circ\text{C}$ の範囲内の温度で0.5～5時間行なうことを特徴とする請求項1記載のホログラムの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、感光性樹脂組成物

を主たる成分とする体積ホログラムを形成するための感光材を使用したホログラムの製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 体積ホログラムは、立体像の表示用、計測用、光学素子等に用いられており、工業的には、同じ体積ホログラムを多量に複製する必要があるが、従来、このような場合には次のようにして行なっていた。まず、ホログラムが必要な特性を生じるよう、コンピュータを使用して計算を行ない、計算結果を電子線描画機によりフォトマスクとして作成する。このようにして、最初のホログラム原版が得られる。これとは別に、ガラス基板上に体積ホログラム形成用樹脂組成物を塗布して、体積ホログラム形成用基板を準備し、基板上的樹脂組成物層上に、上記で得られたホログラム原版のマスク面とが接するように、ホログラム原版と体積ホログラム形成用基板とを重ね合わせ、ホログラム原版側から、レーザー光により露光する。露光後、紫外線照射（＝光重合開始剤の分解）、及び加熱処理（＝光重合可能な化合物の拡散移動）の各工程を行なう事により、ホログラム原版がガラス基板上に塗布された体積ホログラム形成用樹脂組成物層に複製される。こうして複製されたホログラムは、従来、更に複製用原版として、そのまま使用され、前記したのと同様な体積ホログラム形成用基板を準備し、ホログラム層側を体積ホログラム形成用基板に接触させて、露光することにより、体積ホログラムの生産を行なっている。

【0003】 複製用原版を製造する場合も、それを用いて大量複製を行なう場合も、ホログラムを製造する際には、基板上にホログラム形成用の光硬化性樹脂組成物層を積層したホログラム形成用感光材を使用し、光硬化性樹脂組成物層にホログラム情報を露光し、その後、未反応の光硬化性樹脂を重合部分に移動させる目的で加熱処理を行なっている。しかしながら、従来の体積ホログラム形成用基板は、バインダー樹脂が強固なものでなく、耐熱性、耐湿性、および耐摩性等が不十分である。

【0004】 従来も、ホログラムの製造に際して、基板上にホログラム形成用の光硬化性樹脂組成物層を積層したものにホログラムの情報を撮影してホログラムを形成し、その後にガラス板を光学接着剤で貼ることにより、水分による影響を防止していた（特開昭54-105566号公報）。ただ、この従来の技術においては、露光によって生じる未硬化部を溶剤で溶解除去しており、ガラス板の積層の目的は、出来上がったホログラムの吸湿を防止することであり、露光後に行なう処理を完全に行わせるためのものではなかった。

【0005】 上記の吸湿の問題とは別に、ホログラム情報の露光後に加熱を伴う、体積ホログラム形成用樹脂組成物層を使用する際の問題点として、加熱によるホログラム層の伸縮の点がある。ホログラム情報の露光後、



加熱を行なうと、基板と、基板上の体積ホログラム形成用樹脂組成物層がいずれも伸びるが、互いに接着している限り、接着界面の伸びは同じであるが、体積ホログラム形成用樹脂組成物層の基板側ではない方の面は、制約を受けずに伸びようとするので、体積ホログラム形成用樹脂組成物層の接着界面側の伸びは小さいが、反対側の表面に近づくほど、大きい伸びを示す。この伸びにより、ホログラム層内の干渉縞の傾きが変化し、得られたホログラムを再生したり、あるいは得られたホログラムを原版として更に複製を行なうような場合に、入射すべき光の角度が、予め決めた角度と相違し、支障を来すことがある。この意味で、これらの角度の相違は、5°以内、好ましくは2°以内であることが望まれる。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】即ち、本発明においては、ホログラム情報の露光後に加熱を伴う、体積ホログラム形成用樹脂組成物を使用する際の耐熱性、耐湿性、および耐摩性が不十分な点と、ホログラム情報の露光後、加熱処理を施す際の体積ホログラム形成用樹脂組成物層の伸縮が起きる点の2つが、解決すべき課題である。

#### 【0007】

【課題を解決する手段】本発明においては、基板上に設けられたホログラムを形成するための感光材層である体積ホログラム形成用樹脂組成物層の表面に、透明基板を積層しておいたものに露光するか、または、露光時には透明基板で被覆してないが、露光後に透明基板を積層し、その後加熱処理を行なうことにより、課題の解決を行なった。

【0008】請求項1の発明は、第1の基板上に体積ホログラム形成用樹脂組成物層が積層されたホログラム形成用感光材に、ホログラムの情報を露光する工程および前記体積ホログラム形成用樹脂組成物層上に第2の基板を積層する工程とを行ない、その後、加熱処理を行なうことを特徴とするホログラムの製造方法に関するものである。

【0009】請求項2の発明は、請求項1において、ホログラムの情報を露光する工程を行なった後、前記体積ホログラム形成用樹脂組成物層上に第2の基板を積層する工程とを行なうことを特徴とするホログラムの製造方法に関するものである。

【0010】請求項3の発明は、請求項1において、前記体積ホログラム形成用樹脂組成物層上に第2の基板を積層する工程を行なった後、ホログラムの情報を露光する工程を行なうことを特徴とするホログラムの製造方法に関するものである。

【0011】請求項4の発明は、請求項1または2において、ホログラムの情報を露光する際の露光光の入射角度 $\theta_1$ と、得られるホログラムの再生光角度 $\theta_2$ との差の絶対値が5°以下であることを特徴とするホログラム

の製造方法に関するものである。

【0012】請求項5の発明は、請求項1において、前記ホログラム形成用感光材の体積ホログラム形成用樹脂組成物層と第2の基板との間に、更に一またはそれ以上の層からなる中間層が積層してあることを特徴とするホログラムの製造方法に関するものである。

【0013】請求項6の発明は、請求項5において、中間層が接着剤層からなることを特徴とするホログラムの製造方法に関するものである。

10 【0014】請求項7の発明は、請求項5において、中間層が体積ホログラム形成用樹脂組成物層側から、順に、接着剤層および保護層の二層からなることを特徴とするホログラムの製造方法に関するものである。

【0015】請求項8の発明は、請求項7において、保護層が水性樹脂層であることを特徴とするホログラムの製造方法に関するものである。

20 【0016】請求項9の発明は、請求項8において、水性樹脂層を構成する水性樹脂が、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、またはポリビニルイソブチルエーテルから選択された1種以上であることを特徴とするホログラムの製造方法に関するものである。

【0017】請求項10の発明は、請求項1において、前記第1および第2の基板が、ガラス、プラスチック、またはセラミックから選ばれた同種または異種の素材からなり、少なくとも一方が光透過性であることを特徴とするホログラムの製造方法に関するものである。

30 【0018】請求項11の発明は、請求項1において、前記第1および第2の基板の厚みが、おのおの、30 $\mu$ m～2000 $\mu$ mであることを特徴とするホログラムの製造方法に関するものである。

【0019】請求項12の発明は、請求項1において、加熱処理を、100℃～200℃の範囲内の温度で0.5～5時間行なうことを特徴とするホログラムの製造方法に関するものである。

【発明の詳細な説明】

#### 【0020】

40 【発明の実施の形態】図1および図2は、いずれも本発明のホログラム形成用感光材の構造を示す断面図である。図1に示すように、本発明のホログラム形成用感光材は、基板1上に体積ホログラム形成用樹脂組成物層2、および透明基板4が、この記載の順序で積層してあるものである。本発明のホログラム形成用感光材はまた、図2に示すように、基本的には先のものと同じだが、体積ホログラム形成用樹脂組成物層2と透明基板4との間に、体積ホログラム形成用樹脂組成物層2側から層2を保護する保護層5、および光学接着剤層3が積層されているものであってもよい。

50 【0021】ここで、基板1としては、ガラス、アクリル板、等の板状のもの、厚さ30 $\mu$ m～2000 $\mu$ m、好ましくは10 $\mu$ m～100 $\mu$ mのポリエチレンテレフ

タレートフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、アクリルフィルム、トリアセチルセルロースフィルム、セルロースアセテートブチレートフィルム等を用いる。基板1としては、通常の用途であれば、透明性が高く、平滑性が高いものを使用する事が望ましい。なお、透明基板4もこれら基板1の素材とほとんど同じである。ただし、最下層に用いられる基板1としては透明でないものも使用することがある。

【0022】体積ホログラム形成用樹脂組成物層2としては、一般的に言って、銀塩材料、重クロム酸ゼラチン乳剤、光重合性樹脂、光架橋性樹脂等の公知の体積ホログラム記録材料が挙げられるが、本発明においては、生産効率の観点から、マトリックスポリマー、光重合可能な化合物、光重合開始剤及び増感色素とからなる乾式の体積位相型ホログラム記録用途の感光性材料を体積ホログラム形成用樹脂組成物として使用し層2を形成する事が好ましい。

【0023】バインダー樹脂であるマトリックスポリマーとしては、ポリメタクリル酸エステル又はその部分加水分解物、ポリ酢酸ビニル又はその加水分解物、ポリ酪酸ビニル、ポリビニルアルコールまたはその部分アセタール化物、トリアセチルセルロース、酪酸セルロース、ポリイソブレン、ポリブタジエン、ポリクロロブレン、シリコーンゴム、ポリスチレン、ポリビニルブチラール、ポリクロロブレン、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリ-N-ビニルカルバゾールまたはその誘導体、ポリ-N-ビニルピロリドン又はその誘導体、スチレンと無水マレイン酸の共重合体またはその半エステル、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル（メタクリル酸メチル等）、アクリルアミド、アクリルニトリル、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、酢酸ビニル等の共重合可能なモノマー群の少なくとも1つを重合成分とする重合体または共重合体等、またはそれらの混合物が用いられる。中でも、酪酸セルロース、メチルメタクリレート共重合体、ポリメチルメタクリレート、ポリ酪酸ビニル、またはポリ酢酸ビニルが好ましく、とりわけ、ポリ酪酸ビニル、またはポリ酢酸ビニルがより好ましい。

【0024】記録されたホログラムの安定化工程として加熱によるモノマー移動の工程があるが、そのためにはこれらのマトリックスポリマーは、好ましくはガラス転移温度が比較的低く、モノマー移動を容易にするものであることが必要である。

【0025】光重合可能な化合物としては、後述するような1分子中に少なくとも1個のエチレン性不飽和結合を有する光重合、光架橋可能なモノマー、オリゴマー、プレポリマー、及び、それらの混合物が挙げられ、例えば、不飽和カルボン酸、及びその塩、不飽和カルボン酸

と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド結合物、もしくはその他の化合物が挙げられる。

【0026】不飽和カルボン酸のモノマーの具体例としてはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸、及びそれらのハロゲン置換不飽和カルボン酸、例えば、塩素化不飽和カルボン酸、臭素化不飽和カルボン酸、フッ素化不飽和カルボン酸等が挙げられる。不飽和カルボン酸の塩としては前述のナトリウム塩及びカリウム塩等がある。

【0027】また、脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、1, 4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー、2-フェノキシエチルアクリレート、2-フェノキシエチルメタクリレート、2-〔2-（エトキシ）エトキシ〕エチルアクリレート、フェノールエトキシレートモノアクリレート、2-（p-クロロフェノキシ）エチルアクリレート、p-クロロフェニルアクリレート、フェニルアクリレート、2-フェニルエチルアクリレート、ビスフェノールAの（2-アクリロキシエチル）エーテル、エトキシ化されたビスフェノールAジアクリレート、2-（1-ナフチルオキシ）エチルアクリレート、o-ピフェニルアクリレートなどがある。

【0028】脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例のうち、メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレ

ト、ヘキサンジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビスー〔p-（3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕ジメチルメタン、ビスー〔p-（アクリロキシエトキシフェニル）ジメチルメタン、2, 2-ビス（4-メタクリロイルオキシフェニル）プロパン、メタクリル酸-2-ナフチル等がある。

【0029】脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルモノマーの具体例のうち、イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1, 3-ブタンジオールジイタコネート、1, 4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエタスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等がある。

【0030】脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルモノマーの具体例のうち、クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラクロトネート等がある。

【0031】脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルモノマーの具体例のうち、イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等がある。

【0032】脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルモノマーの具体例のうち、マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレエート、トリエチレングリコールジマレエート、ペンタエリスリトールジマレエート、ソルビトールテトラマレエート等がある。

【0033】ハロゲン化不飽和カルボン酸としては、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルアクリレート、1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオロデシルアクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルメタクリレート、1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート、メタクリル酸-2, 4, 6-トリプロモフェニル、ジプロモネオペンチルジメタクリレート、（商品名：NKエステルDBN、新中村化学工業（株）製）、ジプロモプロピルアクリレート（商品名：NKエステルA-DBP、新中村化学工業（株）製）、ジプロモプロピルメタクリレート（商品名：NKエステルDBP、新中村化学工業（株）製）、メタクリル酸クロライド、メタクリル酸-2, 4, 6-

トリクロロフェニル、p-クロロステレン、メチル-2-クロロアクリレート、エチル-2-クロロアクリレート、n-ブチル-2-クロロアクリレート、トリプロモフェニルアクリレート、テトラプロモフェニルアクリレート等が挙げられる。

【0034】また、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビスアクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビスメタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド、N-フェニルメタクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド等が挙げられる。

【0035】その他の例としては、特公昭48-41708号公報に記載された一分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物、一般式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{COOCH}_2(\text{R}')\text{OH}$ （式中R、R'は水素あるいはメチル基を表す。）で示される水酸基を有するビニルモノマーを付加させた一分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

【0036】また特開昭51-37193号公報に記載されたウレタンアクリレート類、特開昭48-64183号公報、特公昭49-43191号公報、特公昭52-30490号公報にそれぞれ記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ基と（メタ）アクリル酸等の多官能性のアクリレートとメタクリレートを挙げる事ができる。

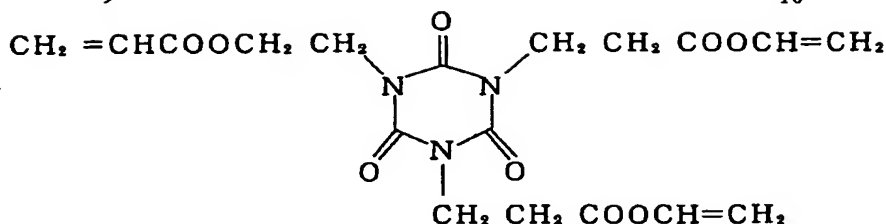
【0037】さらに、日本接着協会誌Vol. 20, No. 7, 300~308頁に光硬化性モノマー及びオリゴマーとして、紹介されているものも、使用することができる。

【0038】その他、リンを含むモノマーとしては、モノ（アクリロイロキシエチル）アシッドフォスフェート（商品名：ライトエステルPA、共栄社油脂化学工業（株）製）、モノ（2-メタクリロイロキシエチル）アシッドフォスフェート（商品名：ライトエステルPM、共栄社油脂化学工業（株）製）が挙げられ、またエポキシアクリレート系である商品名：リポキシVR-60（昭和高分子（株）製、商品名（リポキシVR-90（昭和高分子（株）製）等が挙げられる。

【0039】また、商品名：NKエステルM-230G（新中村化学工業（株）製）、商品名：NKエステル23G（新中村化学工業（株）製）も挙げられる。

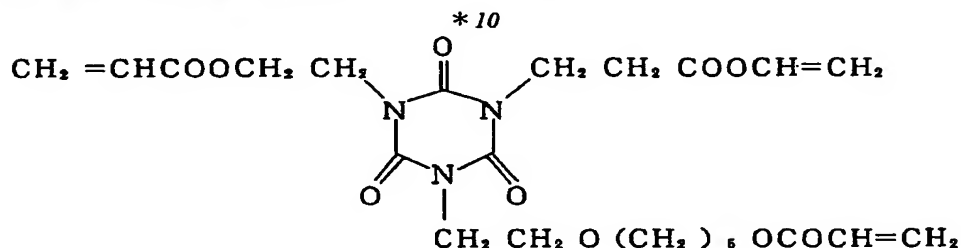
【0040】更に、下記の構造を有するトリアクリレート類

【0041】  
【化1】



【0042】(商品名;アロニックスM-315、東亜合成化学工業(株)製)、下記の構造を有するトリアクリレート類

\*【0043】  
【化2】



【0044】(商品名;アロニックスM-325、東亜合成化学工業(株)製)、また、2, 2'-ビス(4-アクリロキシ・ジエトキシフェニル)プロパン(商品名; NKエステルA-BPE-4)、テトラメチロールメタンテトラアクリレート(新中村化学工業(株)製、商品名; NKエステルA-TMMT)等が挙げられる。

【0045】あるいは、また、N-ビニルカルバゾール、N-フェニルマレイミド等も仕様できる。

【0046】以上のモノマーのうちで、2-フェノキシエチルアクリレート、2-[2-(エトキシ)エトキシ]エチルアクリレート、p-クロロフェニルアクリレート、N-ビニルカルバゾール、またはN-フェニルマレイミドが好ましく、より好ましくは、2-フェノキシエチルアクリレート、またはN-ビニルカルバゾールである。

【0047】光重合開始剤は、記録されたホログラムの安定化の観点から、ホログラム記録後に分解処理されるのが好ましい。例えば、有機過酸化物系にあっては、紫外線照射することにより、容易に分解されるので好ましい。具体的な光重合開始剤としては、1, 3-ジ(t-ブチルジオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラキス(t-ブチルジオキシカルボニル)ベンゾフェノン、N-フェニルグリシン、2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)s-トリアジン、3-フェニル-5-イソオキサゾロン、2-メルカプトベンズイミダゾール、また、ヘキサアリアルビスイミダゾール等のイミダゾール二量体類等が例示される。中でも、ヘキサアリアルビスイミダゾールが好ましい。

【0048】増感色素としては、350~600nmに吸収光を有するチオピリリウム塩系色素、メロシアニン系色素、キノリン系色素、スチリルキノリン系色素、ケトクマリン系色素、チオキサンテン系色素、キサンテン系色素、オキソノール系色素、シアニン染料、ローダミ

ン染料、チオピリリウム塩系色素、ピリリウムイオン系色素、ジフェニルヨードニウムイオン系色素等が例示される。DBC、DEAW、およびDimethoxy-JDIがこの範疇である。なお、350nm以下、または600nm以上の波長領域に吸収光を有する増感色素、例えば、シアニン系色素、スクワリリウム系色素を用いてもよい。

【0049】上記した、マトリックスポリマー、光重合可能な化合物、光重合開始剤及び増感色素等とからなる、体積ホログラム形成用樹脂組成物の配合比は、次のとおりである。光重合可能な化合物はバインダー樹脂100重量部に対して10重量部~1000重量部、好ましくは10重量部~100重量部の割合で使用される。光重合開始剤はバインダー樹脂100重量部に対して1重量部~10重量部、好ましくは5重量部~10重量部の割合で使用される。増感色素はバインダー樹脂100重量部に対して0.01重量部~1重量部、好ましくは0.01重量部~0.5重量部の割合で使用される。

【0050】その他、体積ホログラム形成用樹脂組成物の成分としては、2-メルカプトベンズオキサゾール等の連鎖移動剤、トリエチレングリコールエステル類、アジピン酸ジエチル、またはリン酸トリブチル等の可塑剤、グリセリン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール及び各種の非イオン系界面活性剤、陽イオン系界面活性剤、陰イオン系界面活性剤が挙げられる。

【0051】体積ホログラム形成用樹脂組成物は、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロルベンゼン、テトラヒドロフラン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、酢酸エチル、1, 4-ジオキサン、1, 2-ジクロロエタン、ジクロロメタン、クロロホルム、メタノール、エタノール、イソプロパノ

ール等、またはそれらの混合溶剤を使用し、固形分 15 % ~ 25 % 程度の塗布液とされる。

【0052】これらの塗布液を使用し、基板 1 の表面に、パーコート、スピンコート、又はディッピング等、あるいは、グラビアロールコート、ロールコート、ダイコート、又はコンマコート等により塗布を行ない、塗布液に合わせた乾燥又は硬化の手段を用いて固化させる。なお、このような塗布液をポリエステルフィルム上に塗布し、保護フィルムで被覆したものが、例えば、デュポン社製のオムニデックス 352、706 として市販されており、使用できる。なお、体積ホログラム形成用樹脂組成物層 2 の厚みは、0.1  $\mu\text{m}$  ~ 50  $\mu\text{m}$ 、好ましくは 5  $\mu\text{m}$  ~ 20  $\mu\text{m}$  である。

【0053】更に、体積ホログラム形成用樹脂組成物層 2 と透明基板 4 との間に中間層を積層することができる。ここで中間層としては、体積ホログラム形成用樹脂組成物層 2 と透明基板 4 との密着性を向上させると共に、体積ホログラム形成用樹脂組成物層 2 の耐湿性の向上、体積ホログラム形成用樹脂組成物層 2 にホログラム情報の露光後、加熱処理を行なう際の体積ホログラム形成用樹脂組成物層 3 の伸縮の緩和性を向上させる層を意味する。

【0054】具体的な中間層は、体積ホログラム形成用樹脂組成物層 2 と透明基板 4 とを接着するため、両者の間に介在させる接着剤 3 であり、好ましくは、光学接着剤と呼ばれるもので構成する。光学接着剤 3 は、もともと光学機器用の接着剤として開発されたものであり、屈折率が接着対象の屈折率にごく近く、無溶剤型で紫外線硬化性のものであり、ノーランド社製の NOA シリーズとして入手できる。光学接着剤 3 の適用は、体積ホログラム形成用樹脂組成物層の積層と同様にして、対象となる面の一方または両方に、パーコート、スピンコート、又はディッピング等、あるいは、グラビアロールコート、ロールコート、ダイコート、又はコンマコート等により塗布を行ない、必要に応じて、塗布液に合わせた乾燥又は硬化の手段を用いて固化させた後、両者を重ね合わせて加圧する。加圧時に接着剤によっては加熱を伴なう。

【0055】ホログラム形成用感光材には、体積ホログラム形成用樹脂組成物層 2 と光学接着剤 4 との間に保護層 5 を介在させてもよい。保護層 5 の役割は、吸湿防止、および、上層の光学接着剤 3 の溶剤成分が体積ホログラム形成用樹脂組成物層 2 に浸透する事の防止である。吸湿防止の観点から、耐水性のある合成樹脂の層を積層する場合には、比較的極性の低い合成樹脂を使用することが好ましく、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体樹脂等の合成樹脂が、適している。また、特に、光学接着剤 3 中の溶剤成分が層 2 に浸透する事を防止する観点からは、水溶性樹脂を使用して構成することが好ましく、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、または

ポリビニルイソブチルエーテル等の樹脂を用いることができ、中でも、ポリビニルアルコールが好ましい。保護層 5 の積層は、体積ホログラム形成用樹脂組成物層 2 の積層と同様に行なう。

【0056】次に本発明のホログラムの製造方法について説明する。本発明のホログラムの製造方法は大別して、(1) 上記のような透明基板で被覆してあるホログラム形成用感光材を使用して露光を行ない、露光後に加熱処理を行なう方法と、(2) ホログラム形成用感光材としては、透明基板を積層していないものを使用して露光を行ない、露光後の体積ホログラム形成用樹脂組成物層上に透明基板を積層し、その後、加熱処理を行なう方法とがある。

【0057】(1) の透明基板で被覆してあるホログラム形成用感光材を使用して露光を行ない、露光後に加熱処理を行なう方法について、説明すると、まず、ホログラム原版としては次の (1)、(2) のいずれかを準備する。即ち、(1) 必要な特性を生じるよう、電子計算機を使用して計算し、計算結果を電子線描画機により描画して得たものか、あるいは (2) 干渉露光により作製した体積ホログラムまたは、レリーフ型ホログラムである。

【0058】ホログラム形成用感光材としては、基板/体積ホログラム形成用樹脂組成物層/光学接着剤/透明基板の構成のホログラム形成用感光材か、または基板/体積ホログラム形成用樹脂組成物層/保護層/光学接着剤/透明基板の構成のホログラム形成用感光材を準備する(記号「/」は、この記号を挟む両側のものどうしが積層されていることを示す。以下においても同じ。))。

【0059】ホログラムマスクをホログラム形成用感光材の透明基板側に、マスク面がホログラム形成用感光材を向くようにして向き合わせ、ホログラムマスク側から、例えばアルゴンレーザー(波長 488 nm)等のレーザー光を入射し、露光を行なう。この露光により、マスクの回折格子で回折した光と回折しないで進んだ光とが干渉し、体積ホログラム形成用樹脂組成物層にホログラム情報を与えるものである。露光の際のマスク面と体積ホログラム形成用樹脂組成物層との間隔は、入射して回折する光と回折しなかった光とが干渉する位置より近くする(通常は密着させる)か、遠くして固定し、干渉縞が生じる区域の幅を調整する。

【0060】露光後、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、カーボンアーク、キセノンアーク、メタルハライドランプ等の光源から、0.1 ~ 10,000  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、好ましくは、10 ~ 1,000  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  の紫外線照射により光重合開始剤を分解する工程、及び加熱処理、例えば、100℃ ~ 200℃ の温度で 0.5 ~ 5 時間、一例として、150℃ で 120 分の加熱により、光重合可能な化合物を拡散移動させる工程を順次経て、安定な体積ホログラムとする。露光後の紫外線照射、および加熱処

理、特に後者の加熱処理が現像工程である。本発明においては、この加熱処理の際に、基板上の体積ホログラム形成用樹脂組成物層のさらに上に透明基板が積層されていることが重要である。なお、露光後の紫外線照射の工程については、本質的に熱による問題がない限り、透明基板が積層されている状態で行なっても、あるいは積層されていない状態で行なってもよい。

【0061】上記で得られた、ホログラム層が2枚の透明基板1、4の間に積層されたものを、ホログラムマスクの代わりに使用することにより、上記と同様な方法により、体積ホログラムを大量複製することができる。

【0062】(2)のホログラムの製造方法では、ホログラム形成用感光材としては、透明基板を積層してないものを使用して露光を行ない、露光後の体積ホログラム形成用樹脂組成物層上に透明基板を積層し、その後、加熱処理を行なう。ホログラム形成用感光材としては、基板1上に体積ホログラム形成用樹脂組成物層2を積層したものを準備する。なお、保護層5をさらに積層しておいたものを使用してもよい。ホログラムマスクを使用する露光については上記したものと同じであり、ホログラム形成用材料の体積ホログラム形成用樹脂組成物層側から露光する。露光後、ホログラム形成用材料の体積ホログラム形成用樹脂組成物層2上、または保護層5上に、光学接着剤3を介して透明基板4を積層する。光学接着剤3の素材、透明基板4、および積層方法は、露光前に予め透明基板を貼る場合と同様である。

【0063】ホログラムの複製は、ホログラム原版のホログラム情報光の入射角度 $\theta_1$ に対する、複製されたホログラムの再生光角度 $\theta_2$ の差が、絶対値で $5^\circ$ 以下、好ましくは $2^\circ$ 以下であることが必要である。 $5^\circ$ 以上になると、複製の再現性が劣り、使用に耐えないものとなる。ホログラム情報の露光後、加熱処理を施すことにより、複製の再現性が達成される。

#### 【0064】

【実施例】(実施例1)感光材形成用組成物として次のものを準備した。

感光材形成用組成物：

酪酸ビニル	30重量部
酢酸ビニル	30重量部
N-ビニルカルバゾール	37重量部
ヘキサアリアルビスイミダゾール	3重量部

上記組成の感光材形成用組成物に、増感色素を添加し、厚み $1100\mu\text{m}$ のガラス基板上(コーニング社製、コーニング1737)に厚み $3.8\mu\text{m}$ の感光材層を形成し、ホログラム感光材とした。

【0065】別に準備した体積ホログラム原版を上記で得られたホログラム感光材上に置き、波長 $488\text{nm}$ のArレーザ光源を用いて $50^\circ$ の角度で露光用光を入射させ、ホログラム露光を行ない、露光後、超高压水銀灯(強度 $300\text{w}$ )を用い、波長 $365\text{nm}$ の紫外光を

2分間照射(露光量： $3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ )することにより、露光後に未反応で残ったモノマーを硬化させて、複製ホログラムを得た。

【0066】得られた複製ホログラム上に、感光材層の粘着性を利用して、厚み $100\mu\text{m}$ の透明ガラス(ショット社製、AF・45)の薄板を直接、貼り合わせた。透明ガラス薄板を貼り合わせた複製ホログラムを、温度 $120^\circ\text{C}$ のオープン中に2時間置いて加熱処理した。加熱処理後の複製ホログラムに光を与えて見たところ、再生のための光の入射角度は先の露光用光の角度と同じ $50^\circ$ であった。

【0067】(実施例2)実施例1におけるのと、途中まで同様にして、複製ホログラムを得た後、得られた複製ホログラムの感光材層上に、紫外線硬化性接着剤である光学接着剤(ノーランド社製、NOA61)を、スピナーを使用して、厚みが $5\mu\text{m}$ になるように塗布し、塗布面に厚み $100\mu\text{m}$ の透明ガラス(ショット社製、AF・45)の薄板を直接、貼り合わせ、貼り合わせたものに紫外線(波長 $365\text{nm}$ 、 $9\text{J}/\text{cm}^2$ )の紫外線を照射して接着剤を硬化させた。

【0068】接着剤の硬化が完了した時点で、透明ガラスの薄板で被覆した複製ホログラムを温度 $120^\circ\text{C}$ のオープン中に2時間置いて加熱処理をした。加熱処理後の複製ホログラムに光を与えて見たところ、再生のための光の入射角度は先の露光用光の角度との差が絶対値で $1.5^\circ$ であった。

【0069】(実施例3)複製ホログラムを得た後、複製ホログラムの感光材層上に、ポリビニルアルコール樹脂の10%水溶液を回転数 $1500\text{r.p.m.}$ のスピナーコーティング法により塗布し、加熱乾燥後の膜厚が $7\mu\text{m}$ の保護層を形成し、透明ガラスの薄板の貼り合わせのための光学接着剤の適用を保護層上とした以外は、実施例2と同様に行なった。加熱処理後の複製ホログラムに光を与えて見たところ、再生のための光の入射角度は先の露光用光の角度に対し、その差の絶対値が $0.5^\circ$ との結果を得た。

【0070】(実施例4)透明ガラスを厚み $125\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム(東レ(株)製、T-PET)に代えた以外は、実施例3と同様に行なったところ、結果は、実施例3と同じであった。

【0071】(実施例5)透明ガラスを厚み $1\text{mm}$ のシリコンウェハーに代えた以外は、実施例3と同様に行なったところ、結果は、実施例3と同じであった。

【0072】(比較例)実施例1で用いたのと同じ材料を使用し、各々の工程自体は実施例1と同じようにして行ない、ただし、複製ホログラムを得た後、先に加熱処理を行なった後に、表面に透明ガラスの薄板を貼り合わせた。得られたホログラム製品の再生のための光の入射角度は、露光の際の入射光の角度より $10^\circ$ 増加した。

【0073】



【発明の効果】請求項1の発明によれば、得られるホログラムは表面にも基板を有しているので、耐久性がある上、加熱前にホログラム露光を行ない、表面に透明基板を貼るので、加熱処理の際に、ホログラムが伸縮することが抑制される。

【0074】請求項2の発明によれば、請求項1の発明の効果に加え、表面の基板が無い状態でホログラム露光を行なうので、表面の基板の存在による露光光の反射等が防止できる。

【0075】請求項3の発明によれば、請求項1の発明の効果に加え、透明基板の厚みがある分、露光時の塵埃等の影響を回避できる。

【0076】請求項4の発明によれば、請求項1の発明の効果に加え、露光光の入射角度と得られたホログラムの再生光の角度との差の規定した範囲内では、複製されたホログラムの再現性が優れている。

【0077】請求項5の発明によれば、請求項1の発明の効果に加え、体積ホログラム形成用樹脂組成物層が表面の基板との間を遮断されているので、表面の基板に由来する影響を少なくすることができ、また、透明基板のみでは付与できない特性を中間層が分担することができる。

【0078】請求項6の発明によれば、請求項5の発明の効果に加え、体積ホログラム形成用樹脂組成物層と表面の基板との間の接着性を向上させることができる。

【0079】請求項7の発明によれば、請求項5の発明の効果に加え、下層の体積ホログラム形成用樹脂組成物層を保護する役割を分担することができるので、下層の耐久性が向上する。

【0080】請求項8の発明によれば、請求項7の発明の効果に加え、保護層を形成する際に水溶液を適用する

ので、有機溶剤等が下層に浸透して起こす影響を回避できる。

【0081】請求項9の発明によれば、請求項7の発明の効果に加え、屈折率が体積ホログラム形成用樹脂組成物の屈折率とごく近いので、露光時や、得られた複製ホログラムをさらにホログラム原版として使用する際等に反射等の支障をごく少なくすることができる。

【0082】請求項10の発明によれば、請求項1の発明の効果に加え、加工時の樹脂組成物の塗布、加温等により、支障を生じることがなく、得られた複製ホログラムの視認性が優れている。

【0083】請求項11の発明によれば、請求項1の発明の効果に加え、基板の強度があり、得られるホログラムの視認性が優れると共に、製造時や製造後の取扱いが容易である。

【0084】請求項12の発明によれば、請求項1の発明の効果に加え、加熱処理時のホログラムの伸縮の影響を避けつつ、体積ホログラム形成用樹脂層中の未反応モノマーの拡散が十分行なえる。

【図面の簡単な説明】

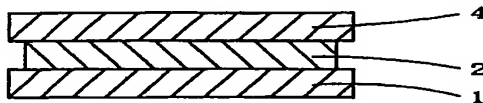
【図1】本発明のホログラム形成用材料の断面図である。

【図2】本発明のホログラム形成用材料の断面図である。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 体積ホログラム形成用樹脂組成物層
- 3 光学接着剤
- 4 透明基板
- 5 保護層

【図1】



【図2】

